



(51) Internationale Patentklassifikation 5 :  C11D 1/83		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/23512  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. November 1993 (25.11.93)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01148            (22) Internationales Anmeldedatum: 11. Mai 1993 (11.05.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 884,685 18. Mai 1992 (18.05.92) US</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und            (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>) : HENSEN, Hermann [DE/DE]; Rathmacherweg 13, D-5637 Haan (DE). TESMANN, Holger [DE/DE]; Vennstraße 61, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). KRÄCHTER, Hans-Udo [DE/DE]; Gilsingstraße 52, D-4630 Bochum (DE). BUSCH, Peter [DE/DE]; Gottfried-August-Bürger-Straße 10, D-4006 Erkrath-Unterbach (DE). STUHRMANN, Dagmar [DE/DO]; ESP Calle Pedro Cisante 12, Sosua Puerto Plata (DO). SALKA, Barry, A. [US/US]; 39-02 Knott Terrace, Fair Lawn, NJ 07410 (US).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b>  <i>Mit internationalem Recherchenbericht.            Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Titel: MILD SURFACTANT MIXTURE</p> <p>(54) Bezeichnung: MILDE TENSIDGEMISCHE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Mild surfactant mixtures contain: (a) 10 to 40 % by weight of an alkyl and/or alkenyl oligoglucoside having formula (I): R<sup>1</sup>-O-[G]<sub>p</sub>, in which R<sup>1</sup> stands for an alkyl and/or alkenyl residue with 8 to 11 carbon atoms, [G] stands for a glucose residue and p represents a number from 1 to 10; (b) 10 to 40 % by weight of an alkyl and/or alkenyl oligoglucoside having formula (II): R<sup>2</sup>-O-[G]<sub>p</sub>, in which R<sup>2</sup> stands for an alkyl and/or alkenyl residue with 12 to 22 carbon atoms, [G] for a glucose residue and p represents a number from 1 to 10; and (c) 80 to 20 % by weight of an alkyl ether sulphate having formula (III): R<sup>3</sup>-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>O-SO<sub>3</sub>M, in which R<sup>3</sup> stands for an alkyl and/or alkenyl residue with 6 to 22 carbon atoms, M for an alkali, earthy base, ammonium and/or alkanol ammonium ion and n represents a number from 1 to 20. These mild surfactant mixtures have a high dermatological tolerability and may be used to produce manual dish washing agents as well as cosmetics.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Milde Tensidgemische, die a) 10 bis 40 Gew.-% eines Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucosides der Formel (I): R<sup>1</sup>-O-[G]<sub>p</sub>, in der R<sup>1</sup> für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 11 Kohlenstoffatomen, [G] für einen Glucoserest und p für Zahlen von 1 bis 10 steht, b) 10 bis 40 Gew.-% eines Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucosides der Formel (II): R<sup>2</sup>-O-[G]<sub>p</sub>, in der R<sup>2</sup> für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, [G] für einen Glucoserest und p für Zahlen von 1 bis 10 steht und c) 80 bis 20 Gew.-% eines Alkylethersulfats der Formel (III): R<sup>3</sup>-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>O-SO<sub>3</sub>M, in der R<sup>3</sup> für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, M für ein Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- und/oder Alkanolammoniumion und n für Zahlen von 1 bis 20 steht, enthalten, weisen eine besonders hohe dermatologische Verträglichkeit auf und können zur Herstellung von manuellen Geschirrspülmitteln sowie kosmetischen Mitteln eingesetzt werden.</p>			

***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	CN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Grünenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LJ	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolien	VN	Vietnam
FI	Finnland				

### Milde Tensidgemische

#### Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft milde Tensidgemische enthaltend Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside verschiedener Kettenlänge und Alkylethersulfate sowie deren Verwendung zur Herstellung oberflächenaktiver Mittel.

#### Stand der Technik

An Mittel und Zubereitungen, die der Reinigung oder Pflege von Körper und Haaren dienen oder die in anderer Weise mit der menschlichen Haut in Kontakt treten, werden hohe Anforderungen an das Schaum- und Reinigungsvermögen sowie an die Hautverträglichkeit gestellt. Aufgrund ihrer guten anwendungstechnischen Eigenschaften wird zur Herstellung derartiger Produkte häufig auf anionische Tenside zurückgegriffen. Eine besondere Bedeutung kommt dabei den Alkylethersulfaten zu, die sich durch ein starkes Schaumvermögen, gute Reinigungsleistung sowie geringe Fett- und Härteempfindlichkeit auszeichnen. Obschon Alkylethersulfate dermatologisch günstig beurteilt werden, ist die Hautverträglichkeit dieser Stoffe jedoch für manche Zwecke noch nicht ausreichend.

Es ist bekannt, daß man die Hautverträglichkeit anionischer Tenside verbessern kann, indem man sie mit amphoteren oder zwitterionischen Tensiden kombiniert. In vielen Fällen wird jedoch für solche Mischungen nur dann eine ausreichende Hautverträglichkeit beobachtet, wenn der Anteil der amphoteren oder zwitterionischen Tenside an den Mischungen mehr als 25 Gew.-% beträgt. Des Weiteren führt die Abmischung von anionischen mit amphoteren oder zwitterionischen Tensiden häufig zu einer Abnahme des Schaumvermögens.

Es ist ferner bekannt, daß sich die Hautverträglichkeit von Aniontensiden verbessern lässt, wenn man diese in Form ihrer Magnesiumsalze einsetzt [ÄrztL.Kosmetol., 19, 208 (1989)]. Wegen ihrer meist geringen Wasserlöslichkeit ist die Verwendung von Aniontensid-Magnesiumsälzen zur Herstellung wässriger Produkte nur eingeschränkt möglich.

Ein weiterer Weg zur Verbesserung der Hautverträglichkeit von Aniontensiden besteht schließlich darin, sie mit Eiweiß-Abbauprodukten zu kombinieren [Seifen-Öle-Fette-Wachse, 108, 177 (1982)]. Derartige Proteinhydrolysate verfügen jedoch über keine oberflächenaktiven Eigenschaften und führen in der Regel ebenfalls zu einer Verschlechterung der anwendungstechnischen Eigenschaften.

Milde Tensidgemische auf Basis von Ethersulfaten sind aus dem Stand der Technik bekannt. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei auf Mischungen von Alkylethersulfaten mit Alkyl- und/oder Alkenylglucosiden und amphoteren bzw. zwitterionischen Tenside [WO 91/15 192 (Henkel)] oder

- 3 -

innenständigen Alkylethersulfonaten [EP-A-0 455 657 (Henkel)] verwiesen.

Aus der Europäischen Patentschrift EP-B1-0 070 0 74 (Procter & Gamble) sind schäumende Tensidmischungen bekannt, die C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyloligoglucoside und anionische Tenside, darunter auch Alkylethersulfate enthalten können. In den Beispielen 20 und 21 werden beispielsweise wässrige Mischungen offenbart, die neben einem Alkyloligoglucosid der Kettenlänge C<sub>12/13</sub> (durchschnittlicher Polymerisationsgrad DP = 1,7) und einem C<sub>12/13</sub>-Alkyl-0,8EO-ethersulfat-Ammoniumsalz überwiegend andere Tenside, wie beispielsweise Alkylbenzolsulfonate und Olefinsulfonate sowie als weitere Bestandteile Lösungsmittler (Ethanol, Xylolsulfonat) enthalten. Mischungen einer solchen Zusammensetzung kommen aus dermatologischen Gründen für den angestrebten Einsatz nicht in Betracht. Zudem ist die Verwendung von Lösungsmittlern ebenfalls unerwünscht.

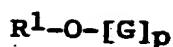
Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, neue milde Tensidgemische auf der Basis von Alkylethersulfaten zur Verfügung zu stellen, die frei von den geschilderten Nachteilen sind.

#### Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind milde Tensidgemische, enthaltend

- a) 10 bis 40 Gew.-% eines Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucosids der Formel (I),

- 4 -



(I)

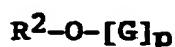
in der

$R^1$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 11 Kohlenstoffatomen,

[G] für einen Glucoserest und

p für Zahlen von 1 bis 10 steht,

b) 10 bis 40 Gew.-% eines Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucosids der Formel (II),



(II)

in der

$R^2$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen,

[G] für einen Glucoserest und

p für Zahlen von 1 bis 10 steht und

c) 80 bis 20 Gew.-% eines Alkylethersulfats der Formel (III),



(III)

in der

$R^3$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,

- 5 -

M für ein Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- und/oder  
Alkanolammoniumion und  
n für Zahlen von 1 bis 20

steht.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Tensidmischungen, die neben Alkylethersulfaten verschiedene Alkyloligoglucosidtypen, nämlich solche einer Kettenlänge C<sub>8</sub>-C<sub>11</sub> und solche einer Kettenlänge C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>, innerhalb bestimmter Mischungsverhältnisse nicht nur ein Irritationsminimum zeigen, sondern gleichzeitig ein Maximum der Schaumstabilität aufweisen. Die Tensidgemische sind zudem ohne Zusatz von Lösungsvermittlern klar wasserlöslich. In Gegenwart von Hautfett wird gegenüber herkömmlichen Alkylethersulfat/Alkyloligoglucosid-Mischungen eine synergistische Verbesserung des Schaumvermögens und eine geringere Beeinflussung der Hautfeuchte beobachtet. Weitere Vorteile ergeben sich hinsichtlich der Reißfestigkeit von Haarbündeln und der Trockenkämmbarkeit von Haarsträhnen.

**Alkyl- und Alkenyloligoglucoside**, die die Komponenten a) und b) der erfindungsgemäßen Mischung bilden, stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1-0 301 298 und WO 90/3977 verwiesen.

Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig

sein muß und hier vor allem die Werte  $p = 1$  bis 6 annehmen kann, ist der Wert  $p$  für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad  $p$  von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkylrest  $R^1$  kann sich von primären Alkoholen mit 8 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxsynthese anfallen. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C<sub>12</sub>-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C<sub>9/11</sub>-Oxo-alkohole (DP = 1 bis 3).

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest  $R^2$  kann sich entsprechend von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, sowie deren tech-

- 7 -

nische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C<sub>12</sub>/14-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Bei den Alkylethersulfaten der Komponente c) handelt es sich um eine wohlbekannte Klasse anionischer Tenside, die üblicherweise durch Umsetzung von Fettalkoholen mit gasförmigem Schwefeltrioxid bzw. Chlorsulfonsäure und nachfolgender Neutralisation mit wäßrigen Basen hergestellt werden. Als Bestandteile der erfindungsgemäßen Tensidgemische kommen Alkylethersulfate in Betracht, die sich von gesättigten oder einfach ungesättigten Alkoholethoxylaten mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette und 1 bis 20 Ethylenoxideinheiten in der Polyetherkette ableiten. Vorzugsweise werden Alkylethersulfate der Formel (III) eingesetzt, in der R<sup>3</sup> für Alkylreste mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, M für Natrium und/oder Magnesium und n für Zahlen von 2 bis 7 steht.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kommen Alkylethersulfate zum Einsatz, die über eine eingeengte Homologenverteilung verfügen, wie sie beispielsweise in der WO 91/05 764 (Henkel) beschrieben sind.

Aus anwendungstechnischer und dermatologischer Sicht haben sich Tensidgemische als besonders vorteilhaft erwiesen, die die Komponenten a) und b) im Gewichtsverhältnis 1 : 1 bis 4 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 2 : 1 sowie die Komponenten (a+b) und c) im Gewichtsverhältnis 5 : 1 bis 1 : 5, vorzugsweise 3 : 1 bis 1 : 3 enthalten.

- 8 -

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Tensidgemische ist es ausreichend, die einzelnen Komponenten, gegebenenfalls bei leicht erhöhter Temperatur von 25 bis 40°C unter Rühren zusammenzugeben, wobei die Reihenfolge unkritisch ist; eine chemische Reaktion findet nicht statt. Es ist ferner möglich, die Komponenten in wasserfreier oder hochkonzentrierter Form vorzulegen und anschließend mit Wasser auf eine Anwendungskonzentration von 1 bis 50, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% zu verdünnen oder aber unmittelbar verdünnte wässrige Lösungen für die Herstellung der Mischungen zu verwenden.

Die hautschonenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mittel kommen besonders dann zur Geltung, wenn diese so formuliert werden, daß sie einen pH-Wert in der Nähe des Neutralpunktes aufweisen. Mittel mit pH-Werten im Bereich von 5,5 bis 7,5, insbesondere 5,5 bis 6,5 sind daher bevorzugt.

Für die Herstellung von Endformulierungen können die erfindungsgemäßen Tensidgemische weitere übliche Bestandteile von kosmetischen Zubereitungen wie beispielsweise weitere hautverträgliche Tenside, Emulgatoren, Ölkomponenten, Fette und Wachse, Verdickungsmittel, Überfettungsmittel, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Duftstoffe, Farbstoffe, Perlglanzmittel, Konservierungsmittel und pH-Regulatoren enthalten.

Als weitere milde Tenside kommen beispielsweise innenständige Alkylethersulfonate, Hydroxymischethersulfate, Ölsäuresulfonate, Alkylsulfosuccinate, Isethionate, Tauride, Sarcosinate, Alkylethercarbonsäuren, Alkyl(ether)phosphate, Alkyloligoglucosidsulfate, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Imidazoliniumbetaine und/oder Sulfbetaine in Betracht.

Übliche Ölkomponenten sind Substanzen wie Paraffinöl, Pflanzenöle, Fettsäureester, Squalan und 2-Octyldodecanol, während als Fette und Wachse beispielsweise Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffin und Cetylstearylalkohol Verwendung finden.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise polyethoxylierte Lanolinderivate, Lecithinderivate und Fett säurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginat e und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte, Eiweißhydrolysate und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurerreihe, quaternäre Cellulose-Derivate und ähnliche Verbindungen.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Formaldehydlösung, p-Hydroxybenzoat oder Sorbinsäure.

- 10 -

Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglycolester in Betracht.

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, veröffentlicht im Verlag Chemie, Weinheim, 1984, zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

#### Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Tensidgemische zeichnen sich gegenüber herkömmlichen Mischungen von Alkyloligoglucosiden und Alkylethersulfaten durch eine verbesserte dermatologische Verträglichkeit und eine höhere Schaumstabilität aus. In Gegenwart von Hautfett wird eine weitere synergistische Verstärkung des Schaumverhaltens beobachtet. Die erfindungsgemäßen Mischungen beeinflussen die Hautfeuchte in geringerem Maße und zeigen weitere Vorteile im Hinblick auf die Reißfestigkeit von Haarbündeln sowie die Trockenkämmbarkeit von Haarsträhnen.

- 11 -

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der Tensidgemische zur Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln, die mit der menschlichen Haut in Kontakt treten, insbesondere manuellen Geschirrspülmitteln sowie kosmetischen Produkten, wie beispielsweise Haarshampoos, Schaumbädern oder Körperreinigungsmitteln, in denen sie in Mengen von 1 bis 60, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten sein können.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

- 12 -

Beispiele

I. Eingesetzte Tenside

A1) Plantaren(R) APG 200:

C<sub>8/10</sub>-Alkyloligoglucosid (DP = 1,3),

Aktivsubstanzgehalt : 30 Gew.-%

Verkaufsprodukt Fa.Henkel KGaA, Düsseldorf, FRG.

A2) Plantaren(R) APG 600:

C<sub>12/14</sub>-Alkyloligoglucosid (DP = 1,3),

Aktivsubstanzgehalt : 30 Gew.-%

Verkaufsprodukt Fa.Henkel KGaA, Düsseldorf, FRG.

B1) Texapon(R) N25:

C<sub>12/14</sub>-Kokosfettalkohol-2EO-ethersulfat-Na-Salz,

Aktivsubstanzgehalt : 25 Gew.-%

Verkaufsprodukt Fa.Henkel KGaA, Düsseldorf, FRG.

## II. Dermatologische Untersuchungen

Die dermatologische Beurteilung der Tensidmischungen erfolgte mit Hilfe des Duhring-Kammer-Tests (DKT). Hierbei handelt es sich um eine okklusiv stattfindende, mehrfache Applikation verdünnter wäßriger Lösungen der Testgemische auf die Beugeseite der Unterarme von Probanden. Am ersten Tag betrug die Expositionszeit 24 h, an den folgenden Tagen jeweils 6 h. Die verdünnten Testsubstanzen wurden in einer Menge von 0,1 ml mit Hilfe der Duhring-Kammer appliziert und die Hautreaktion nach der 5. Exposition beurteilt. Zu Einzelheiten vgl. Fette, Seifen, Anstrichmitt., 83, 33 (1981).

Tab.1: Hautverträglichkeit (Erythrem)

Bsp.	A1 : A2 : B1	<u>DKT-Reizscore</u> %-rel
1	12 : 12 : 76	68
2	25 : 25 : 50	46
3	24 : 38 : 38	20
V1	0 : 0 : 100	100

Patentansprüche

## 1. Milde Tensidgemische, enthaltend

a) 10 bis 40 Gew.-% eines Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucosids der Formel (I),

$R^1-O-[G]_p$  (I)

in der

$R^1$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 11 Kohlenstoffatomen,  
[G] für einen Glucoserest und  
 $p$  für Zahlen von 1 bis 10 steht,

b) 10 bis 40 Gew.-% eines Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucosides der Formel (II),

$R^2-O-[G]_p$  (II)

in der

$R^2$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen,  
[G] für einen Glucoserest und  
 $p$  für Zahlen von 1 bis 10 steht und

- 15 -

c) 80 bis 20 Gew.-% eines Alkylethersulfats der Formel (III),



in der

$R^3$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,

$M$  für ein Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- und/oder Alkanolammoniumion und

$n$  für Zahlen von 1 bis 20

steht.

2. Milde Tensidgenische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) Alkyloligoglucoside der Formel (I) darstellt, in der  $R^1$  für Alkylreste mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen und  $p$  für Zahlen von 1 bis 3 steht.
3. Milde Tensidgenische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) Alkyloligoglucoside der Formel (I) darstellt, in der  $R^1$  für Alkylreste mit 9 bis 11 Kohlenstoffatomen und  $p$  für Zahlen von 1 bis 3 steht.
4. Milde Tensidgenische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente b) Alkyloligoglucoside der Formel (II) darstellt, in der  $R^2$  für Alkylreste mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen und  $p$  für Zahlen von 1 bis 3 steht.

- 16 -

5. Milde Tensidgenische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) Alkylethersulfate der Formel (III) darstellt, in der R<sup>3</sup> für Alkylreste mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, M für Natrium und/oder Magnesium und n für Zahlen von 2 bis 7 steht.
6. Milde Tensidgemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a) und b) im Gewichtsverhältnis 1 : 1 bis 4 : 1 enthalten sind.
7. Milde Tensidgemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten (a+b) und c) im Gewichtsverhältnis 5 : 1 bis 1 : 5 enthalten sind.
8. Verwendung der milden Tensidgemische nach Anspruch 1 zur Herstellung von manuellen Geschirrspülmitteln.
9. Verwendung der milden Tensidgemische nach Anspruch 1 zur Herstellung von kosmetischen Mitteln.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP 93/01148

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. 5 C11D1/83

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. 5 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO, A, 9 115 192 (HENKEL KGAA.) 17 October 1991 (cited in the application) see claims 1,2,8,21-24	1-5,7,9
A	EP, A, 0 409 005 (KAO CORP.) 23 January 1991 see the whole document	1-5,9
A	WO, A, 9 002 164 (COLGATE - PALMOLIVE CO.) 8 March 1990 see page 10, line 29 - page 11, line 12; claim 1	1-5,8
A	WO, A, 9 104 313 (HENKEL KGAA.) 4 April 1991 see claims 1,2,11,12	1-4
		-/-

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 October 1993 (04.10.93)

Date of mailing of the international search report

19 October 1993 (19.10.93)

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP 93/01148

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 115, No. 24 16 December 1991, Columbus, Ohio, US; abstract No. 258774b, page 152; see abstract & JP, A, 03 166 298 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO. LTD) 18 July 1991	1,3,5
A	US, A, 4 483 787 (K.A. JONES ET AL.) 20 November 1984 see claims 1,2,5	1-5
P,A	EP, A, 0 486 786 (HÜLS AG.) 27 May 1992 see claims 1-3,5,8	1-5,8
P,A	WO,A, 9 221 742 (HENKEL KGAA.) 10 December 1992 see page 6, paragraph 3; claims	1-5,8,9

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9301148  
SA 73656

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 04/10/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9115192	17-10-91	DE-A-	4010876	10-10-91
		EP-A-	0523127	20-01-93
EP-A-0409005	23-01-91	JP-A-	3052807	07-03-91
WO-A-9002164	08-03-90	AU-B-	634489	25-02-93
		AU-A-	4197089	23-03-90
		EP-A-	0431050	12-06-91
WO-A-9104313	04-04-91	CN-A-	1050897	24-04-91
		US-A-	5242615	07-09-93
US-A-4483787	20-11-84	None		
EP-A-0486786	27-05-92	DE-A-	4036662	21-05-92
WO-A-9221742	10-12-92	DE-A-	4117689	03-12-92

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/01148

I. KLASSEKIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben)<sup>6</sup>

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.K1. 5 C11D1/83

## II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete

Recherchierte Mindestprüfstoff<sup>7</sup>

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.K1. 5	C11D

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen<sup>8</sup>III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup>

Art. <sup>10</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
A	WO,A,9 115 192 (HENKEL KGAA.) 17. Oktober 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,2,8,21-24 ----	1-5,7,9
A	EP,A,0 409 005 (KAO CORP.) 23. Januar 1991 siehe das ganze Dokument ----	1-5,9
A	WO,A,9 002 164 (COLGATE - PALMOLIVE CO.) 8. März 1990 siehe Seite 10, Zeile 29 - Seite 11, Zeile 12; Anspruch 1 ----	1-5,8
A	WO,A,9 104 313 (HENKEL KGAA.) 4. April 1991 siehe Ansprüche 1,2,11,12 ----	1-4
		-/-

<sup>6</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:<sup>"A"</sup> Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<sup>"E"</sup> älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<sup>"L"</sup> Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie zugeführt)<sup>"O"</sup> Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<sup>"P"</sup> Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<sup>"T"</sup> Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist<sup>"X"</sup> Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfunderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden<sup>"Y"</sup> Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfunderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist<sup>"A"</sup> Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

## IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

04.OKTOBER 1993

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19.10.93

Internationale Recherchenbehörde

EUROPAISCHES PATENTAMT

Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten

SERBETSOGLOU A.

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 24, 16. Dezember 1991, Columbus, Ohio, US; abstract no. 258774b, Seite 152 ; siehe Zusammenfassung & JP,A,03 166 298 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO. LTD) 18. Juli 1991 ----	1,3,5
A	US,A,4 483 787 (K.A. JONES ET AL.) 20. November 1984 siehe Ansprüche 1,2,5 ----	1-5
P,A	EP,A,0 486 786 (HÜLS AG.) 27. Mai 1992 siehe Ansprüche 1-3,5,8 ----	1-5,8
P,A	WO,A,9 221 742 (HENKEL KGAA.) 10. Dezember 1992 siehe Seite 6, Absatz 3; Ansprüche ----	1-5,8,9

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9301148  
SA 73656

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04/10/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9115192	17-10-91	DE-A- 4010876 EP-A- 0523127	10-10-91 20-01-93
EP-A-0409005	23-01-91	JP-A- 3052807	07-03-91
WO-A-9002164	08-03-90	AU-B- 634489 AU-A- 4197089 EP-A- 0431050	25-02-93 23-03-90 12-06-91
WO-A-9104313	04-04-91	CN-A- 1050897 US-A- 5242615	24-04-91 07-09-93
US-A-4483787	20-11-84	Keine	
EP-A-0486786	27-05-92	DE-A- 4036662	21-05-92
WO-A-9221742	10-12-92	DE-A- 4117689	03-12-92